

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



(12) МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ С  
ДОГОВОРом О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

(19) ВСЕМИРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ  
Международное бюро



РСТ



(43) Дата международной публикации:  
8 февраля 2001 (08.02.2001)

(10) Номер международной публикации:  
WO 01/08798 A1

(51) Международная классификация изобретения<sup>7</sup>:  
B01J 23/40, 21/18, 37/02, C07C 51/42

(21) Номер международной заявки: РСТ/RU99/00477

(22) Дата международной подачи:  
9 декабря 1999 (09.12.1999)

(25) Язык подачи: русский

(26) Язык публикации: русский

(30) Данные о приоритете:  
99116348 29 июля 1999 (29.07.1999) RU

(71) Заявители (для всех указанных государств, кроме (US): ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА ИМЕНИ Г.К.БОРЕСКОВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК [RU/RU]; 630090 Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5 (RU) [INSTITUT KATALIZA IMENI G.K.BORESKOVA SIBIRSKOGO OTDELENIYA ROSSIJSKOI AKADEMII NAUK, Novosibirsk (RU)]. SAMSUNG GENERAL CHEMICALS CO., LTD [KR/KR]; Samsung Life Building, 2-Ka, 150 Taepyung Ro, Choong Ku, Seoul, 100-716 (KR).

(72) Изобретатели; и

(75) Изобретатели/Заявители (только для (US): РОМАНЕНКО Анатолий Владимирович [RU/RU]; 630058 Новосибирск, ул. Шлюзовая, д. 22, кв. 52 (RU) [ROMANENKO, Anatoly Vladimirovich, Novosibirsk (RU)]. ЛИХОЛОБОВ Владимир Александрович [RU/RU]; 630090 Новосибирск, ул. Дет-

ский проезд, д. 9, кв. 8 (RU) [LIKHOLOBOV, Vladimir Alexandrovich, Novosibirsk (RU)]. ТИМОФЕЕВА Мария Николаевна [RU/RU]; 630090 Новосибирск, ул. Морской проспект, д. 48, кв. 50 (RU) [TIMOFEEVA, Mariya Nikolaevna, Novosibirsk (RU)]. JHUNG, Sung, Hwa [KR/KR]; Chungsol, 5-1104, Taejeon-Si (KR). PARK, Jun, Seok [KR/KR]; Sejeon, 103-302, Taejeon-Si (KR).

(74) Общий представитель: ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА ИМЕНИ Г.К.БОРЕСКОВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК [RU/RU]; 630090 Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5 (RU) [INSTITUT KATALIZA IMENI G.K.BORESKOVA SIBIRSKOGO OTDELENIYA ROSSIJSKOI AKADEMII NAUK, Novosibirsk (RU)].

(81) Указанные государства (национально): BR, MX, TR, US.

(84) Указанные государства (регионально): европейский патент (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Опубликована

С отчётом о международном поиске.

В отношении двухбуквенных кодов, кодов языков и других сокращений см. «Пояснения к кодам и сокращениям», публикуемые в начале каждого очередного выпуска Бюллетеня РСТ.

(54) Title: CATALYTIC COMPOSITION, METHOD FOR MANUFACTURING THEREOF AND METHOD FOR THE PURIFICATION OF TEREPHTHALIC ACID

(54) Название изобретения: КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОМПОЗИЦИЯ, СПОСОБ ЕЁ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И СПОСОБ ОЧИСТКИ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

(57) Abstract: The invention relates to catalytic compositions from metals of group VIII, used for purification of terephthalic acid, to methods of preparing such compositions and to a process of purification of terephthalic acid. The invention allows for creating stable and selective catalysts used in the process of purification of terephthalic acid. The catalytic composition comprises crystalline particles of palladium or catalytically active palladium and of at least one metal of group VIII of the periodic table, whereby said elements are deposited on the surface of a carbonated matter. The carbonated matter represents a mesoporous graphite-like material, whereby the size of pores thereof is comprised between 40 and 400 Å, the proportion of pores in the total volume is at least 0.5 and the degree of similarity thereof to graphite is at least 20 %. The crystalline particles of the metals are distributed across the volume of the granules of said carbonated matter such that the maxima of distribution of the active components of the granule are separated from the external surface of the granule by a distance equal to 1-30 % of the radius of the granules. The inventive catalytic composition comprises crystalline particles of palladium and rhodium or of palladium and ruthenium or else of palladium and platinum, whereby the total metal content may vary between 0.1 and 3.0 wt.%, and the ratio of palladium to other metals may vary between 0.1 and 10.0.

[Продолжение на след. странице]



---

**(57) Реферат:**

Изобретение относится к каталитическим композициям для очистки терефталевой кислоты на основе металлов VIII группы, способам их приготовления и к процессу очистки терефталевой кислоты. Изобретение решает задачу создания селективных и стабильных катализаторов в способе очистки терефталевой кислоты. Каталитическая композиция включает кристаллиты каталитически активного палладия или палладия, по крайней мере, одного металла VIII группы Периодической таблицы элементов, нанесенные на поверхность углеродного материала, где в качестве углеродного материала используют мезопористый графитоподобный материал со средним размером мезопор в интервале от 40 до 400 А, долей мезопор в общем объеме пор не менее 0.5 и степенью графитоподобия не менее 20%, в котором кристаллиты металлов распределены в объеме гранул углеродного материала так, чтобы максимумы распределения активных компонентов находились на расстоянии от внешней поверхности гранулы, соответствующем 1-30% ее радиуса.

Каталитическая композиция включает кристаллиты палладия и родия, или палладия и рутения, или палладия и платины, общее содержание металлов изменяется в пределах от 0.1 до 3.0 мас.%, весовое отношение палладия к другим металлам изменяется в пределах от 0.1 до 10.0.

## Каталитическая композиция, способ ее приготовления и способ очистки терефталевой кислоты

Изобретение относится к каталитическим композициям для очистки терефталевой кислоты на основе металлов VIII группы, способам их приготовления и к процессу очистки терефталевой кислоты, пригодной в дальнейшем для синтеза полимеров полиэстера и сополимеров, используемых в производстве текстильных волокон.

Важно, чтобы терефталевая кислота, которую используют в качестве мономера для производства полимерных волокон, имела высокую чистоту. Основными контролируемыми параметрами качества чистой терефталевой кислоты являются содержание в ней п-карбоксибензальдегида и окрашенных примесей.

Очищенную терефталевую кислоту получают из менее чистой, технической или "сырой" терефталевой кислоты гидроочисткой последней (обработкой в присутствии водорода) над катализаторами из металлов VIII группы. Сырую терефталевую кислоту растворяют в воде при повышенной температуре и полученный раствор гидрируют во встряхиваемом реакторе или в реакторе с неподвижным слоем, предпочтительно, в присутствии катализаторов из металлов VIII группы. Способы очистки, состав катализаторов и методы приготовления этих катализаторов описаны в многочисленных патентах.

Активность и селективность катализаторов гидроочистки терефталевой кислоты зависят от множества факторов, таких как содержание металла или металлов VIII группы в катализаторе, типа подложки, метода, с помощью которого металл или металлы VIII группы были нанесены на подложку, а также от распределения металла или металлов по грануле носителя.

Известен способ гидроочистки сырой терефталевой кислоты [пат. Великобритании № 994769, 1965], в котором каталитическая композиция "палладий на активном угле" показывает высокую активность в реакции очистки терефталевой кислоты от примесей п-карбоксибензальдегида. В

качестве подложек для палладия были исследованы и другие соединения, такие как  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . При этом было обнаружено, что лучшими являются углеродные носители, поскольку они не подвергаются быстрому разрушению в коррозионных горячих водных растворах терефталевой кислоты в отличие от окисных носителей.

Известны результаты исследований по влиянию природы углеродных носителей. Показано, что активные угли, приготовленные из растительных, животных или минеральных источников, предпочтительно из кокосового активного угля, являются пригодными для производства палладиевых катализаторов гидроочистки терефталевой кислоты. Желательно, чтобы площадь поверхности таких активных углей была не менее  $600 \text{ м}^2/\text{г}$ , а размер гранул соответствовал 3 - 6 мм. В [пат. США № 4728630, 1988] вводится дополнительная характеристика такого активного угля, а именно, величина pH водной суспензии. В [пат. СССР № 1660282, 1997] раскрывается возможность использования в качестве подходящего носителя активного пористого углеродного материала, модифицированного пироуглеродом.

В [пат. США №№ 4415479, 1983; 4421676, 1983 и 4791226, 1988] указывается, что для более эффективного процесса гидроочистки терефталевой кислоты от п-карбоксибензальдегида важно готовить катализаторы с определенным размером частиц нанесенного палладия. Такие частицы должны быть размером не более  $35 \text{ \AA}$ . Авторы [пат. США №№ 4394299, 1983 и 4791226, 1988] также указывают на положительный эффект такого распределения частиц палладия в грануле углеродного материала, когда они преобладают на внешней поверхности гранулы.

Во многих патентах отмечается что, наряду с монометаллическими катализаторами, введение в состав катализатора Ni, Co, Cu, Fe, Mn, U, Cr, также как Ir, Rh, Pt и Ru может оказывать положительное влияние на каталитическую эффективность палладия.

Согласно другой группе патентов [пат. США №№ 4629715, 1986 и 4892972, 1990] наиболее эффективное действие биметаллических катализаторов достигается в случае, когда катализаторы в реакторе размещают слоями,

например, Pd/C и Rh/C вместо одного слоя (Rh + Pd)/C. Авторы [пат. США № 4892972, 1990] даже заявляют процесс с использованием многослойного катализатора, например: Ru/C + Rh/C + Pd/C.

5 Обычно катализаторы, включающие металлы VIII группы, в частности палладиевые катализаторы, готовят адсорбцией соли палладия из раствора на носитель. В одном из методов [пат. США № 2857337, 1967] соль обрабатывают водорастворимым гидроксидом металла или основным карбонатом с последующим восстановлением до металлического палладия восстановителями типа формальдегида, глюкозы, глицерина и т.п.

10 Согласно Кейту и соавторам [пат. США № 3138560, 1964], при добавлении ко многим углеродным носителям тетрахловопалладата натрия или хлористого палладия, большая часть палладия немедленно осаждается в виде блестящей пленки металлического палладия. Катализаторы, приготовленные таким способом, обычно имеют низкую активность. Было  
15 высказано предположение, что палладий непосредственно восстанавливается до металла за счет свободных электронов или присутствия на углеродной поверхности таких функциональных групп, как альдегиды. Палладиевые катализаторы на стадии, предшествующей восстановлению, преимущественно готовят закреплением палладия в виде нерастворимого соединения, чтобы  
20 избежать проблем миграции палладиевых частиц и роста кристаллитов, которые могут возникнуть при восстановлении палладия из раствора.

Хотя п-карбоксибензальдегид является наиболее вредной примесью, определяющей качество терефталевой кислоты, используемой для производства  
25 пластических масс, и резко ухудшающей качество последних, п-толуиловая кислота (п-ТК) также является нежелательной примесью, которую необходимо удалять из полученного в результате гидроочистки водного раствора терефталевой кислоты. Несмотря на то, что такое удаление может быть достигнуто в значительной степени вследствие большей растворимости п-толуиловой кислоты по сравнению с терефталевой кислотой в воде,  
30 существенные количества п-толуиловой кислоты все же захватываются внутри кристаллов очищенной терефталевой кислоты на стадии ее кристаллизации из раствора.

Чтобы избежать этот сопутствующий недостаток в отделении п-толуиловой кислоты, было предложено проводить декарбонилирование п-карбоксибензальдегида в бензойную кислоту в водных растворах в присутствии катализатора "палладий на угле", так как бензойная кислота более растворима в воде, чем п-толуиловая кислота [пат. США № 3456001, 1969]. Однако, упомянутое выше декарбонилирование п-карбоксибензальдегида в бензойную кислоту производит эквимолярное количество окиси углерода, являющейся известным ядом для благородных металлов типа палладия [пат. США № 4201872, 1980]. Для того, чтобы минимизировать отравление катализатора в вышеупомянутом патенте предлагают проводить декарбонилирование при относительно низких давлениях процесса, чтобы снизить до минимума концентрацию растворенной окиси углерода в жидкой фазе. Давление процесса также должно контролироваться в пределах узкого диапазона давлений. Выделяемую окись углерода удаляют из реактора в виде газа.

Известно [пат. США № 4892972, 1990], что использование в вышеупомянутом процессе очистки сырой терефталевой кислоты каталитической системы, включающей первый слой катализатора, содержащий частицы металла VIII группы Периодической таблицы элементов, закрепленные на углеродном носителе, и второй слой катализатора "палладий на угле" и пропускание водного раствора сырой терефталевой кислоты через вышеупомянутый первый слой частиц катализатора "родий на угле", а затем через второй слой частиц катализатора "палладий на угле" позволяет минимизировать количество п-толуиловой кислоты, произведенной в ходе очистки сырой терефталевой кислоты. Такой метод использования вышеупомянутой каталитической системы не способствует гидрированию п-карбоксибензальдегида в п-толуиловую кислоту, а вместо этого содействует декарбонилированию п-карбоксибензальдегида в бензойную кислоту, которая является более растворимой в воде, чем п-толуиловая кислота, и таким образом легче, чем п-толуиловая кислота, отделяется от терефталевой кислоты при кристаллизации последней. Это позволяет с большим экономическим эффектом очищать раствор терефталевой кислоты с более высоким содержанием п-карбоксибензальдегида.



Наиболее близкий способ очистки описан в [пат. Великобритании № 1578725, 1980], где авторы предлагают использовать катализаторы, включающие 2 или более металла, таких как Pt, Pd, Rh, Ru, Os, Ir, Fe, Ni, Co, Cr, Mn и U, в которых один из металлов - Pd или Pt. В указанных катализаторах металлы находятся в виде сплава, физической смеси или нанесены на углеродную подложку - активный уголь (гранулы размером от 3 до 6 мм). Гидроочистку проводят обработкой раствора терефталевой кислоты водородом в присутствии указанных катализаторов при повышенных температурах (280°C) и давлении (~100 атм.). Скорость гидрирования в присутствии биметаллического катализатора (0.4%Pd-0.1%Pt)/C, отнесенная к 1 грамму катализатора, на 20% выше, чем при использовании 0.5%Pd/C.

Таким образом, сырая терефталевая кислота, содержащая п-карбоксибензальдегид и другие примеси, может быть очищена гидрированием над традиционно приготовленными катализаторами на основе металлов VIII группы, нанесенных на углерод.

Изобретение решает задачу создания селективных и стабильных катализаторов и процессов, в которых бы сырая терефталевая кислота с высоким начальным содержанием п-карбоксибензальдегида селективно гидрировалась в п-толуиловую кислоту или/и декарбонилировалась в бензойную кислоту с низким остаточным содержанием п-карбоксибензальдегида.

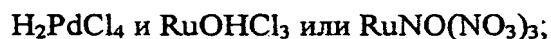
Задача решается следующим образом: использованием в способе очистки терефталевой кислоты каталитической композиции, включающей кристаллиты каталитически активного палладия или палладия и, по крайней мере, одного металла VIII группы Периодической таблицы элементов, нанесенные на поверхность углеродного материала, где в качестве углеродного материала используют мезопористый графитоподобный материал со средним размером мезопор в интервале от 40 до 400 Å, долей мезопор в общем объеме пор не менее 0.5 и степенью графитоподобия не менее 20%, в котором кристаллиты металлов распределены в объеме гранул углеродного материала так, чтобы максимумы распределения этих кристаллитов находились на

расстоянии от внешней поверхности гранулы, соответствующем 1-30% ее радиуса.

Каталитическая композиция включает кристаллиты палладия и родия, или палладия и рутения, или палладия и платины; общее содержание металлов  
5 изменяется в пределах от 0.1 до 3.0 мас. %, весовое отношение палладия к другим металлам изменяется в пределах от 0.1 до 10.0.

Задача решается также разработкой способа приготовления каталитической композиции для очистки терефталевой кислоты нанесением каталитически активного палладия или палладия и, по крайней мере, одного из  
10 металлов VIII группы на поверхность гранул углеродного носителя, при контакте указанных гранул с водным раствором солей палладия или солей палладия и по крайней мере одного из металлов VIII группы с получением предшественника "соль металла - пористый углерод", в которой предшественник сушат и обрабатывают восстановителем в количестве,  
15 достаточном для восстановления поверхностных солей металлов до кристаллитов металлов, где в качестве углеродного материала используют мезопористый графитоподобный материал со средним размером мезопор в интервале от 40 до 400 Å, долей мезопор в общем объеме пор не менее 0.5 и степенью графитоподобия не менее 20% с получением монометаллического или  
20 биметаллического катализатора.

Указанную каталитическую композицию готовят с использованием одного из следующих предшественников металлов:



Для приготовления указанной каталитической композиции используют азотнокислые растворы солей палладия и/или рутения с концентрацией свободной азотной кислоты от 37 до 170 г/л. Биметаллические катализаторы готовят совместным нанесением предшественников металлов, или  
30 последовательным нанесением предшественников металлов.

Мы нашли, что такой катализатор может быть получен, если моно- или биметаллические частицы металлов VIII группы нанести на поверхность углеродных материалов, имеющих средний размер пор от 40 до 400 Å и значительную (от 20 до 60%) степень графитоподобия; при этом указанные  
5 металлические частицы распределены по объему гранулы углеродного носителя так, что максимумы их распределения находятся на расстоянии от внешней поверхности указанной гранулы, эквивалентном от 1 до 30% ее радиуса.

В качестве вышеупомянутых углеродных материалов могут выступать  
10 носители, приготовленные термической обработкой пластмасс, а также синтезируемые по специальной технологии из газообразных углеводородов (V.A. Likholobov et al., React.Kin.Cat.Lett., v.54, 2 (1995) 381-411), а именно, Сибунит, КВУ и различные композиты на их основе. В таблице 1 представлены физико-химические характеристики ряда углей. Сведенные в таблицу данные  
15 свидетельствуют, что вышеупомянутые углеродные материалы по набору таких параметров как  $V_{\text{мезо}}/V_{\Sigma}$  и К резко отличаются от обычно применяемых для получения катализаторов гидроочистки терефталевой кислоты традиционных активных углей, приготовленных из растительных, животных или минеральных источников, предпочтительно кокосовых активных углей, которые  
20 используются для приготовления традиционных катализаторов гидроочистки терефталевой кислоты.

Мы также нашли, что, если в порах таких углеродных материалов реализовать распределение частиц металла (металлов) по объему гранулы носителя так, что максимум (максимумы) распределения будет находиться на  
25 расстоянии от внешней поверхности гранулы, соответствующем 1-30% ее радиуса, то такой катализатор обладает повышенным сроком службы при многократном использовании. Особенно этот эффект проявляется при использовании в качестве металлов VIII группы палладия и рутения. Кроме того, совместное присутствие в катализаторе палладия и рутения приводит к  
30 эффекту синергизма, не аддитивного роста активности катализатора, особенно в том случае, если максимумы распределения частиц этих металлов находятся в области, прилегающей к внешней поверхности гранул катализатора.

Мы нашли также, что при таком распределении частиц палладия и рутения в грануле мезопористого углеродного материала возможно заменить часть палладия на рутений, что приводит не только к более низкой стоимости катализатора (поскольку рутений значительно дешевле палладия), но и к изменению соотношения концентраций п-толуиловой и бензойной кислот, которые являются продуктами превращения п-карбоксибензальдегида, в сторону последней, что благоприятствует достижению более высокого качества получаемой кристаллической терефталевой кислоты.

Для получения вышеупомянутых катализаторов, то есть катализаторов, содержащих моно - или биметаллические частицы палладия и рутения, нанесенные на поверхность углеродных носителей, можно использовать хорошо известные в литературе методы, такие как пропитка носителя растворами различных солей палладия и рутения. Однако, как было найдено, лучшие катализаторы получаются, если использовать метод напыления кислых растворов солей палладия и рутения на подходящий углеродный носитель с последующей обработкой нанесенных предшественников металла водородом.

Приведенные ниже примеры 1-35 характеризуют каталитические композиции и способы их получения. Из них примеры 7, 30-34 даны для сравнения, а примеры 8 и 35 приведены в качестве прототипа. Примеры 36-39 описывают используемые способы очистки терефталевой кислоты. Аналитические результаты по характеру распределения металлических частиц внутри гранулы носителя и качеству терефталевой кислоты, очищенной с использованием предлагаемых каталитических композиций, представлены в таблицах 2-6.

*Пример 1.* В цилиндрический вращаемый реактор загружают 50 г углеродного носителя марки Sibunit 1 (данные о его физико-химических и текстурных свойствах приведены в таблице 1). Здесь и в следующих примерах носитель предварительно очищают от пыли кипячением в дистиллированной воде. Затем выгружают на сито с размером ячейки 1 мм, промывают дистиллированной водой и сушат при 120°C до постоянного веса. Водные растворы  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.364 моль/л; 13 мл) и  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  (0.182 моль/л; 13 мл) с одинаковой объемной скоростью (2.5 мл/мин) в молярном соотношении 8

$\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{H}_2\text{PdCl}_4 = 2:1$  подают в форсунку и полученную смесь распыляют в реактор. Катализатор выгружают и сушат под вакуумом при  $75^\circ\text{C}$  до постоянного веса. Последующую операцию восстановления проводят в трубчатом реакторе в токе водорода при температуре  $250^\circ\text{C}$  в течение 2 часов.

- 5 Снимают температуру с  $250^\circ\text{C}$  до  $40^\circ\text{C}$ , при этом при  $110^\circ\text{C}$  вытесняют водород азотом. Катализатор промывают дистиллированной водой до отсутствия реакции с  $\text{AgNO}_3$  на ионы хлора в промывных водах и сушат под вакуумом при  $75^\circ\text{C}$  до постоянного веса. Получают катализатор Pd/Sib.1 с содержанием палладия 0.5 мас. %.

- 10 Электронное микрозондирование гранул катализатора проводят сканированием среза гранул по диаметру на микроанализаторе MAP-3 зондом диаметром 1-2 мкм при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе 20-30 нА. В качестве характеристики распределения активного компонента по зерну катализатора используют параметр  $\Delta$ , характеризующий толщину активного  
15 слоя металла в мкм на 1/2 высоты пика.

Данные по распределению частиц палладия и рутения в катализаторах, приготовленных в соответствии с приведенными в настоящем патенте примерами, представлены в таблице 2.

- Пример 2.* Катализатор готовят как в примере 1, но вместо водного раствора  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  используют  $\text{RuOHCl}_3$  (0.191 моль/л; 13 мл), а концентрация раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (13 мл) соответствует 0.382 моль/л;  $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{H}_2\text{PdCl}_4 = 2:1$ .  
20 Получают катализатор Ru/Sib.1 с содержанием рутения 0.5 мас. %.

- Пример 3.* Катализатор готовят совместным нанесением Ru и Pd с использованием в качестве предшественников металлов водных растворов  
25  $\text{RuOHCl}_3$  и  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ , соответственно. Для этого в цилиндрический вращаемый реактор загружают 50 г углеродного носителя марки Sibunit 1. 13 мл водного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.371 моль/л) и 13 мл  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  (0.109 моль/л)+ $\text{RuOHCl}_3$  (0.076 моль/л) с одинаковой объемной скоростью (2.5 мл/мин) в молярном соотношении  $\text{Na}_2\text{CO}_3 : (\text{Ru} + \text{Pd}) = 2:1$  подают в форсунку и полученную смесь  
30 распыляют в реактор. Катализатор выгружают и сушат под вакуумом при  $70^\circ\text{C}$  до постоянного веса. Последующие операции восстановления, промывки и

сушки аналогичны примеру 1. Получают катализатор (Ru-Pd)/Sib.1 с содержанием рутения 0.2 мас. % и палладия 0.3 мас. %.

*Пример 4.* В цилиндрический вращаемый реактор загружают 50 г углеродного носителя марки Sibunit 1. 26 мл азотнокислого водного раствора  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  (0.091 моль/л) с концентрацией свободной  $\text{HNO}_3$ , равной 170 г/л, подают в форсунку и полученную смесь распыляют со скоростью 5 мл/мин в реактор. Образец помещают в трубчатый реактор и сушат в токе воздуха при повышении температуры в течение 1 часа до  $120^\circ\text{C}$  и выдерживают при этой температуре еще 2 часа. Затем воздух заменяют на азот и повышают температуру до  $250^\circ\text{C}$  (при этой температуре протекает разложение  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  до оксида палладия). В этих условиях образец выдерживают 3 часа, затем охлаждают до  $150^\circ\text{C}$ . Далее при этой температуре азот замещают на водород и восстанавливают катализатор 1 час при  $150^\circ\text{C}$  с последующим подъемом температуры до  $250^\circ\text{C}$  и выдержкой при этой температуре 2 часа. Снижают температуру с  $250^\circ\text{C}$  до  $40^\circ\text{C}$ , при этом при  $110^\circ\text{C}$  вытесняют водород азотом. Получают катализатор Pd/Sib.1 с содержанием палладия 0.5 мас. %. Приготовленный таким способом катализатор используют в примерах 24, 25 при синтезе биметаллических катализаторов.

*Пример 5.* Катализатор готовят как в примере 4, но вместо азотнокислого водного раствора  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  используют 26 мл азотнокислого водного раствора  $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3^1$  (0.091 моль/л) с концентрацией свободной  $\text{HNO}_3$ , равной 170 г/л. Получают катализатор Ru/Sib.1 с содержанием рутения 0.5 мас. %.

*Пример 6.* Катализатор готовят совместным нанесением Ru и Pd с использованием в качестве предшественников металлов водных азотнокислых растворов  $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ , соответственно. Для этого в цилиндрический вращаемый реактор загружают 50 г углеродного носителя марки Sibunit 1. 26 мл азотнокислого водного раствора  $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$  (0.038 моль/л) +  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  (0.054 моль/л) с концентрацией свободной  $\text{HNO}_3$ , равной

170 г/л, подают в форсунку и распыляют со скоростью 5 мл/мин в реактор. Последующие операции сушки, прокали и восстановления аналогичны примеру 4. Получают катализатор (Ru-Pd)/Sib.1 с содержанием рутения 0.2 мас. % и палладия 0.3 мас. %.

- 5        *Пример 7 (сравнительный).* Катализатор готовят как в примере 4, но вместо углеродного носителя марки Sibunit 1 используют кокосовый уголь CG-5. Получают катализатор Pd/CG-5 с содержанием палладия 0.5 мас. %.

- Пример 8 (прототип).* Катализатор готовят как в примере 3, но вместо углеродного носителя марки Sibunit 1 используют кокосовый уголь CG-5.  
10      Получают катализатор (Ru-Pd)/CG-5 с содержанием рутения 0.2 мас. % и палладия 0.3 мас. %.

- Пример 9.* Катализатор готовят как в примере 3, но в форсунку подают 13 мл водного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.366 моль/л) и 13 мл  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  (0.145 моль/л)+ $\text{RuOHCl}_3$  (0.038 моль/л);  $\text{Na}_2\text{CO}_3 : (\text{Ru} + \text{Pd}) = 2:1$ . Получают  
15      катализатор (Ru-Pd)/Sib.1 с содержанием рутения 0.1 мас. % и палладия 0.4 мас. %.

- Пример 10.* Катализатор готовят как в примере 3, но в форсунку подают 13 мл водного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.376 моль/л) и 13 мл  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  (0.073 моль/л)+ $\text{RuOHCl}_3$  (0.115 моль/л);  $\text{Na}_2\text{CO}_3 : (\text{Ru} + \text{Pd}) = 2:1$ . Получают  
20      катализатор (Ru-Pd)/Sib.1 с содержанием рутения 0.3 мас. % и палладия 0.2 мас. %.

- Пример 11.* Катализатор готовят как в примере 6, но в форсунку подают 26 мл азотнокислого водного раствора  $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$  (0.019 моль/л) +  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  (0.073 моль/л) с концентрацией свободной  $\text{HNO}_3$ , равной 170 г/л. Получают  
25      катализатор (Ru-Pd)/Sib.1 с содержанием рутения 0.1 мас. % и палладия 0.4 мас. %.

---

<sup>1</sup>  $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$  готовят упариванием до сиропообразного состояния водного  $\text{RuOHCl}_3$ , растворением остатка в концентрированной  $\text{HNO}_3$ , с последующим упариванием раствора до сиропообразного состояния. Затем добавляют концентрированную  $\text{HNO}_3$  и вновь упаривают. Остаток растворяют в воде до необходимой концентрации Ru.

Пример 12. Катализатор готовят как в примере 6, но в форсунку подают 26 мл азотнокислого водного раствора  $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$  (0.057 моль/л) +  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  (0.036 моль/л) с концентрацией свободной  $\text{HNO}_3$ , равной 170 г/л. Получают катализатор (Ru-Pd)/Sib.1 с содержанием рутения 0.3 мас. % и палладия 0.2 мас. %.

Пример 13. Катализатор готовят как в примере 5, но используют 26 мл азотнокислого водного раствора  $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$  (0.038 моль/л) с концентрацией свободной  $\text{HNO}_3$ , равной 53 г/л. Получают катализатор Ru/Sib.1 с содержанием рутения 0.2 мас. %. Приготовленный таким способом катализатор используют в примере 18 при синтезе биметаллических катализаторов.

Пример 14. Катализатор готовят как в примере 13, но используют 26 мл азотнокислого водного раствора  $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$  (0.038 моль/л) с концентрацией свободной  $\text{HNO}_3$ , равной 170 г/л. Получают катализатор Ru/Sib.1 с содержанием рутения 0.2 мас. %. Приготовленный таким способом катализатор используют в примере 19 при синтезе биметаллических катализаторов.

Пример 15. Катализатор готовят как в примере 4, но используют 26 мл азотнокислого водного раствора  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  (0.054 моль/л) с концентрацией свободной  $\text{HNO}_3$ , равной 53 г/л. Получают катализатор Pd/Sib.1 с содержанием палладия 0.3 мас. %. Приготовленный таким способом катализатор используют в примерах 20, 22 при синтезе биметаллических катализаторов.

Пример 16. Катализатор готовят как в примере 15, но используют 26 мл азотнокислого водного раствора  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  (0.054 моль/л) с концентрацией свободной  $\text{HNO}_3$ , равной 170 г/л. Получают катализатор Pd/Sib.1 с содержанием палладия 0.3 мас. %. Приготовленный таким способом катализатор используют в примере 21 при синтезе биметаллических катализаторов.

Пример 17. Катализатор готовят как в примере 1, но в форсунку подают с одинаковой объемной скоростью (2.5 мл/мин) в молярном соотношении  $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{H}_2\text{PdCl}_4 = 2:1$  водные растворы  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.218 моль/л, 13 мл) и  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  (0.109 моль/л, 13 мл). Получают катализатор Pd/Sib.1 с содержанием палладия 0.3 мас. %. Приготовленный таким способом катализатор используют в примере 23 при синтезе биметаллических катализаторов.



*Пример 18.* Катализатор готовят как в примере 17, но вместо Sibunit 1 используют Ru/Sib.1 из примера 13. Получают катализатор Pd/Ru/Sib.1 с содержанием рутения 0.2 мас. % и палладия 0.3 мас. %.

5 *Пример 19.* Катализатор готовят как в примере 15, но вместо Sibunit 1 используют Ru/Sib.1 из примера 14. Получают катализатор с Pd/Ru/Sib.1 содержанием рутения 0.2 мас. % и палладия 0.3 мас. %.

*Пример 20.* Катализатор готовят как в примере 2, но в форсунку подают с одинаковой объемной скоростью (2.5 мл/мин) в молярном соотношении  $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{RuOHCl}_3 = 2:1$  водные растворы  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.152 моль/л; 13 мл) и  
10  $\text{RuOHCl}_3$  (0.076 моль/л; 13 мл), а вместо Sibunit 1 используют Pd/Sib.1 из примера 15. Получают катализатор с Ru/Pd/Sib.1 содержанием рутения 0.2 мас. % и палладия 0.3 мас. %.

*Пример 21.* Катализатор готовят как в примере 13, но вместо Sibunit 1 используют Pd/Sib.1 из примера 16. Получают катализатор с Ru/Pd/Sib.1  
15 содержанием рутения 0.2 мас. % и палладия 0.3 мас. %.

*Пример 22.* Катализатор готовят как в примере 14, но вместо Sibunit 1 используют Pd/Sib.1 из примера 15. Получают катализатор с Ru/Pd/Sib.1 содержанием рутения 0.2 мас. % и палладия 0.3 мас. %.

*Пример 23.* Катализатор готовят как в примере 13, но вместо Sibunit 1  
20 используют Pd/Sib.1 из примера 17. Получают катализатор с Ru/Pd/Sib.1 содержанием рутения 0.2 мас. % и палладия 0.3 мас. %.

*Пример 24.* В цилиндрический вращаемый реактор загружают 50 г Pd/Sib.1, приготовленного в примере 4. Водный раствор  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (0.0099 моль/л; 26 мл) подают в форсунку и распыляют со скоростью 5 мл/мин в реактор.  
25 Последующие операции восстановления, промывки и сушки аналогичны примеру 1. Получают катализатор Pt/Pd/Sib.1 с содержанием платины 0.1 мас. % и палладия 0.5 мас. %.

*Пример 25.* Катализатор готовят как в примере 24, но вместо  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  используют водный раствор  $\text{RhCl}_3$  (0.019 моль/л; 26 мл). Получают катализатор  
30 Rh/Pd/Sib.1 с содержанием родия 0.1 мас. % и палладия 0.5 мас. %.

*Примеры 26-27.* Катализаторы готовят как в примере 4, но концентрация свободной  $\text{HNO}_3$  составляет 37 г/л (пример 26) и 147 г/л (пример 27). Получают катализаторы Ru/Sib.1 с содержанием палладия 0.5 мас. %.

5 *Пример 28.* Катализатор готовят как в примере 1, но в форсунку подают 13 мл водного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.727 моль/л) и 13 мл  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  (0.363 моль/л);  $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{Pd} = 2:1$ . Получают катализатор Pd/Sib.1 с содержанием палладия 1.0 мас. %.

10 *Пример 29.* Катализатор готовят как в примере 1, но в форсунку подают 13 мл водного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (1.453 моль/л) и 13 мл  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  (0.727 моль/л);  $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{Pd} = 2:1$ . Получают катализатор Pd/Sib.1 с содержанием палладия 2.0 мас. %.

*Пример 30 (сравнительный).* Катализатор готовят как в примере 4, но вместо углеродного носителя марки Sibunit 1 используют активный уголь AP-Б. Получают катализатор Pd/AP-Б с содержанием палладия 0.5 мас. %.

15 *Пример 31 (сравнительный).* Катализатор готовят как в примере 4, но вместо углеродного носителя марки Sibunit 1 используют активный уголь L-2702. Получают катализатор Pd/L-2702 с содержанием палладия 0.5 мас. %.

20 *Пример 32 (сравнительный).* Катализатор готовят как в примере 4, но вместо углеродного носителя марки Sibunit 1 используют активный уголь FB-4. Получают катализатор Pd/FB-4 с содержанием палладия 0.5 мас. %.

*Пример 33 (сравнительный).* Катализатор готовят как в примере 1, но вместо углеродного носителя марки Sibunit 1 используют углеродный материал КВУ-1. Получают катализатор Pd/КВУ-1 с содержанием палладия 0.5 мас. %.

25 *Пример 34 (сравнительный).* Катализатор готовят как в примере 1, но вместо углеродного носителя марки Sibunit 1 используют кокосовый уголь CG-5. Получают катализатор Pd/CG-5 с содержанием палладия 0.5 мас. %.

30 *Пример 35 (прототип).* Катализатор готовят совместным нанесением Pt и Pd с использованием в качестве предшественников металлов водных растворов  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  и  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ , соответственно. Для этого в цилиндрический вращаемый реактор загружают 50 г кокосового угля CG-5. 13 мл водного

раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.330 моль/л) и 13 мл  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  (0.145 моль/л) +  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (0.020 моль/л) с одинаковой объемной скоростью (2.5 мл/мин) в молярном соотношении  $\text{Na}_2\text{CO}_3 : (\text{Pt} + \text{Pd}) = 2:1$  подают в форсунку и полученную смесь распыляют в реактор. Катализатор выгружают и сушат под вакуумом при 70 °C до постоянного веса. Последующие операции восстановления, промывки и сушки аналогичны примеру 1. Получают катализатор (Pt -Pd)/CG-5 с содержанием платины 0.1 мас. % и палладия 0.4 мас. %.

*Пример 36.* В стакан реактора (4561 Mini Part Reactor) из нержавеющей стали загружают 150 мл дистиллированной  $\text{H}_2\text{O}$  и 12.9 г неочищенной терефталевой кислоты, содержащей 8000 м.д. п-карбоксибензальдегида и 126 м.д. п-толуиловой кислоты. Якорь мешалки переоборудован так, что он имеет вид сетчатой корзинки, предназначенной для помещения в нее гранул катализатора. Гранулы катализатора, приготовленного по примеру 1, в количестве 0.170 г загружают на дно корзинки. Корзинку закрепляют на стержень мешалки. После этого крышку автоклава одевают на стакан и плотно завинчивают. Реактор подсоединяют к системе. Продувают систему азотом, затем водородом, и доводят давление водородом до 14 атм. На панели управления задают температуру 250°C и включают нагрев печи. При достижении в реакторе заданной температуры включают перемешивающее устройство, оборудованное магнитным приводом (скорость вращения ~240 об./мин). Время включения перемешивания считают началом опыта. Продолжительность опыта составляет 3 часа. Реакционную массу охлаждают и продувают установку азотом. Открывают реактор, отсоединяют корзинку с катализатором от стержня мешалки и извлекают катализатор. Содержимое автоклава (суспензию терефталевой кислоты в воде) переносят на стеклянный фильтр, фильтруют, промывают дистиллированной водой (50 мл) и высушивают под вакуумом при 75°C в течение 2 часов. С полученного порошка терефталевой кислоты отбирают пробы на анализ примесей.

Содержание п-карбоксибензальдегида в очищенной терефталевой кислоте определяют с помощью универсального полярографа ОН-105 вольтамперометрическим методом в дифференциальном режиме поляризации на ртутно-графитовом электроде по аналитическому сигналу с максимумом при

потенциале -1.07 В, пропорциональному концентрации п-карбоксибензальдегида в терефталевой кислоте.

5 Концентрацию п-толуиловой кислоты в очищенной терефталевой кислоте определяют методом жидкостной хроматографии высокого давления на жидкостном хроматографе Милихром-4. Навеску терефталевой кислоты растворяют в 0.3М  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  и анализируют на колонке 2x80 мм с неподвижной фазой - анионообменной смолой Partisil, 10 SAX (Watman).

10 Цветность (прозрачность) очищенной терефталевой кислоты определяют прямым измерением оптической плотности водно-щелочных растворов при 340 и 400 нм. Для этого 1.5 г очищенной терефталевой кислоты растворяют в 10 мл 2 М раствора КОН. Раствор предварительно центрифугируют в течение 15 мин при скорости вращения 3000 об./мин. Оптическую плотность измеряют на спектрофотометре (в нашем случае - Specord M40) в кварцевых кюветах толщиной 10 мм относительно 2 М раствора КОН при 340 и 400 нм.

15 Аналитические данные по качеству терефталевой кислоты, очищенной этим способом на катализаторах, приготовленных в соответствии с приведенными выше примерами, представлены в таблице 3.

20 *Пример 37.* Способ очистки терефталевой кислоты аналогичен примеру 35, с тем отличием, что в корзинку загружают 0.340 г катализатора. При этом катализатор после опыта (цикла) непосредственно в корзинке промывают дистиллированной водой и используют в следующем цикле. Продолжительность испытания одного образца составляет от четырех до пяти циклов.

25 Аналитические данные по качеству терефталевой кислоты, очищенной этим способом на катализаторах, приготовленных в соответствии с приведенными выше примерами, представлены в таблице 4.

30 *Пример 38.* Способ очистки терефталевой кислоты аналогичен примеру 36, с тем отличием, что очистку осуществляют на катализаторах, приготовленных по примерам 3 и 34, при повышенном начальном содержании п-карбоксибензальдегида, равном 30 000 м.д.

Аналитические данные по качеству терефталевой кислоты, очищенной этим способом, представлены в таблице 5.

*Пример 39.* В стакан из нержавеющей стали емкостью 750 мл (растворитель) загружают 500 мл дистиллированной  $H_2O$  и 25 г неочищенной терефталевой кислоты, содержащей 3552 м.д. п-карбоксибензальдегида и 126 м.д. п-толуиловой кислоты. После этого крышку автоклава одевают на стакан и 5 плотно завинчивают. На сетку реактора, представляющего собой трубку из нержавеющей стали с внутренним диаметром 10 мм со сливным отверстием на высоте 110 мм от нижней сетки, засыпают 2.0 г катализатора, приготовленного по примеру 1, и закрепляют сверху второй сеткой. Подсоединяют реактор к 10 растворителю. Сливное отверстие реактора через термостатируемый стальной капилляр герметично соединяют с кристаллизатором, представляющим собой автоклав из нержавеющей стали емкостью 750 мл. Растворитель, реактор и кристаллизатор размещены в обогреваемом термостате. Продувают систему 15 азотом, затем водородом с барботажем  $H_2$  через водную суспензию терефталевой кислоты в растворителе, и доводят давление водородом до 10 атм. На панели управления задают температуру  $250^{\circ}C$  и включают нагрев термостата. При установлении в системе заданной температуры с помощью регулятора потока газа в растворитель с постоянной объемной скоростью 20 подают водород. Постоянство давления в системе поддерживают регулятором давления "до себя", расположенным на выходе из кристаллизатора. По мере поступления газ вытесняет раствор терефталевой кислоты из растворителя в реактор, при этом раствор терефталевой кислоты с постоянной скоростью продавливается через слой катализатора снизу вверх и сливается через сливное 25 отверстие в кристаллизатор. Продолжительность «передавливания» раствора через реактор составляет 8 часов. Реакционную массу охлаждают и продувают установку азотом. Содержимое кристаллизатора (суспензию терефталевой кислоты в воде) переносят на стеклянный фильтр, фильтруют, промывают дистиллированной водой (100 мл) и высушивают под вакуумом при  $75^{\circ}C$  в 30 течение 2 часов. С полученного порошка терефталевой кислоты отбирают пробы на анализ примесей.

Аналитические данные по качеству терефталевой кислоты, очищенной этим способом на катализаторах, приготовленных в соответствии с приведенными выше примерами, представлены в таблице 6.

- 5 Как видно из примеров и таблиц, предлагаемое изобретение позволяет очищать терефталевую кислоту до низкого остаточного содержания п-карбоксибензальдегида, что позволяет предлагаемому способу очистки найти широкое применение в химической промышленности.

Таблица 1. Основные характеристики некоторых гранулированных пористых углеродных материалов

№	Марка	Происхождение (источник)	Внешний вид	Размер, мм	$A_{БЭТ}^{1)}$ , $m^2/g$	$V_{микро}^{2)}$ , $cm^3/g$	$V_{мезо}^{3)}$ , $cm^3/g$	$V_{\Sigma}^{4)}$ , $cm^3/g$	$V_{мезо}/V_{\Sigma}$	$D_{ср.}^{5)}$ , $\text{\AA}$	$K^{6)}$ , %
1	AP-B	Каменный уголь	Черенок	4-5	438	0.192	0.027	0.219	0.12	20	5
2	CG-5	Кокосовый уголь	Дроблен.	3-6	1024	0.438	0.047	0.485	0.10	19	10
3	L-2702	Каменный уголь	Черенок	4-8	1024	0.453	0.046	0.499	0.03	19	
4	FB-4	Каменный уголь	Черенок	4-6	606	0.222	0.144	0.366	0.39	24	
5	KBU-1	Угледородорды	Гранула	3-5	120	0.010	0.310	0.32	0.97	107	40
6	Sibunit 1	Угледородорды	Гранула	2-3	440	0.015	0.665	0.680	0.98	62	60

1)  $A_{БЭТ}$  ( $m^2/g$ ) - удельная поверхность по БЭТ. Площадь поверхности рассчитывали на участке изотермы, где  $P/P_0 \approx 0.05-0.20$ ; величина площадки молекулы азота в заполненном мономолекулярном слое принималось равной  $\omega = 0.162 \text{ nm}^2$ ;

2)  $V_{микро}$  ( $cm^3/g$ ) - объем микропор. Рассчитывали, используя сравнительный метод на участках изотерм, соответствующих области между заполнением микропор и началом капиллярной конденсации; величина  $V_{микро}$  соответствует суммарному объему ультрамикро- и супермикропор, то есть объему микропор размером меньше  $20 \text{ \AA}$ ;

3)  $V_{мезо}$  ( $cm^3/g$ ) =  $V_{\Sigma} - V_{микро}$ ;

4)  $V_{\Sigma}$  ( $cm^3/g$ ) - объем пор размером менее  $5000 \text{ \AA}$ . Вычислен из адсорбции азота при  $P/P_0 \approx 0.98$ ;

5)  $D_{ср.}$  ( $\text{\AA}$ ) - средний размер пор, рассчитанный как  $D_{ср.} = 4 \cdot 10^4 \cdot V_{\Sigma} / A_{БЭТ}$ ;

6)  $K$  (%) - степень кристалличности, рассчитанная из интегральной интенсивности пика (002); дифрактограммы образцов записаны на дифрактометре HZG-4C ( $CuK_{\alpha}$ , графитовый монохроматор).

Таблица 2. Свойства катализаторов

№ примера	Состав катализатора, мас. %	Распределение металла по грануле, мкм			
		$\Delta^1)$ Ru	$\Delta_{ср.}^2)$ Ru	$\Delta$ Pd	$\Delta_{ср.}$ Pd
1	0.5%Pd/СиБ.1			27-75	38
2	0.5%Ru/СиБ.1	18-45	32		
3	(0.2%Ru-0.3%Pd)/СиБ.1	30-91	44	19-82	38
4	0.5%Pd/СиБ.1			58-410	302
5	0.5%Ru/СиБ.1	220-384	293		
6	(0.2%Ru-0.3%Pd)/СиБ.1	90-339	240	90-298	249
7	0.5%Pd/CG-5			18-75	41
8	(0.2%Ru-0.3%Pd)/CG-5	12-48	26	9-42	22
10	(0.3%Ru-0.2%Pd)/СиБ.1			22-79	44
14	0.2%Ru/СиБ.1	размыт	$\geq 475$		
15	0.3%Pd/СиБ.1			261-597	371
16	0.3%Pd/СиБ.1			477-1530	988
17	0.3%Pd/СиБ.1			17-123	46
18	0.3%Pd/0.2%Ru/СиБ.1	34-716	285	размыт	$\geq 580$
19	0.3%Pd/0.2%Ru/СиБ.1	размыт	$\geq 766$	56-183	134
20	0.2%Ru/0.3%Pd/СиБ.1	28-206	92	14-597	211
21	0.2%Ru/0.3%Pd/СиБ.1	178-505	286	322-1533	739
22	0.2%Ru/0.3%Pd/СиБ.1	64-673	396	56-1150	200
23	0.2%Ru/0.3%Pd/СиБ.1	159-430	302	17-239	90
26	0.5%Pd/СиБ.1			51-232	121
30	0.5%Pd/АР-Б			45-250	128
31	0.5%Pd/L-2702			58-287	150
32	0.5%Pd/ФВ-4			7-29	17
34	0.5%Pd/CG-5			6-40	18

<sup>1)</sup> Параметр  $\Delta$  характеризует толщину активного слоя в мкм на 1/2 высоты пика распределения металла в приповерхностном слое гранулы;

<sup>2)</sup>  $\Delta_{ср.}$  - среднее арифметическое параметра  $\Delta$ .



Таблица 3. Характеристики ТФК, очищенной по способу в соответствии с примером 36

№ примера	Состав катализатора, мас. %	Характеристики очищенной ТФК			
		Пропускание щелочных растворов, %		Содержание примесей, м.д.	
		340 нм	400 нм	п-КБА	п-ТА
1	0.5%Pd/Си6.1	95.51	98.83	9	3620
2	0.5%Ru/Си6.1	84.51	96.27	25	520
3	(0.2%Ru-0.3%Pd)/Си6.1	93.21	98.42	12	2620
4	0.5%Pd/Си6.1	84.57	96.86	455	729
5	0.5%Ru/Си6.1	75.78	97.43	851	138
6	(0.2%Ru-0.3%Pd)/Си6.1	89.31	98.47	345	524
7	0.5%Pd/CG-5	66.14	81.65	16	760
8	(0.2%Ru-0.3%Pd)/CG-5	89.90	95.50	10	3696
9	(0.1%Ru-0.4%Pd)/Си6.1	95.79	99.15	9	2830
10	(0.3%Ru-0.2%Pd)/Си6.1	94.18	98.56	10	1640
11	(0.1%Ru-0.4%Pd)/Си6.1	91.98	100.00	340	602
12	(0.3%Ru-0.2%Pd)/Си6.1	90.82	100.00	336	394
13	0.2%Ru/Си6.1	69.76	98.16	1265	79
15	0.3%Pd/Си6.1	77.08	95.96	842	138
16	0.3%Pd/Си6.1	78.22	96.99	772	151
18	0.3%Pd/0.2%Ru/Си6.1	97.03	99.70	1402	197
19	0.3%Pd/0.2%Ru/Си6.1	93.08	100.00	131	914
20	0.2%Ru/0.3%Pd/Си6.1	86.52	98.67	446	743
21	0.2%Ru/0.3%Pd/Си6.1	77.66	97.51	973	284
23	0.2%Ru/0.3%Pd/Си6.1	77.80	97.51	1303	201
24	0.1%Pt/0.5%Pd/Си6.1	75.54	97.56	200	689
25	0.1%Rh/0.5%Pd/Си6.1	52.57	96.30	494	176
26	0.5%Pd/Си6.1	92.88	97.17	56	2251
27	0.5%Pd/Си6.1	95.00	98.90	83	3662
28	1%Pd/Си6.1	89.50	94.23	6	6048
29	2%Pd/Си6.1	100.00	100.00	15	5443
30	0.5%Pd/AP-Б	72.65	94.28	432	235
31	0.5%Pd/L-2702	56.28	99.00	676	184
32	0.5%Pd/FB-4	59.84	92.57	412	230

№ примера	Состав катализатора, мас. %	Характеристики очищенной ТФК			
		Пропускание щелоч- ных растворов, %		Содержание примесей, м.д.	
		340 нм	400 нм	п-КБА	п-ТА
33	0.5%Pd/КВУ-1	94.79	94.44	6	1020
34	0.5%Pd/CG-5	98.6	100,00	6	559
35	(0.1%Pt-0.4%Pd)/CG-5	87.57	98.41	18	1200

Таблица 4. Характеристики ТФК, очищенной по способу в соответствии с примером 37

№ при- мера	Состав катализатора, мас. %	№ цикла	Характеристики очищенной ТФК			
			Пропускание щелоч- ных растворов, %		Содержание примесей, м.д.	
			340 нм	400 нм	п-КБА	п-ТА
1	0.5%Pd/СиБ.1	1	96.52	98.85	6	7249
		2	97.18	99.52	5	6955
		3	94.25	98.35	5	4534
		4	89.90	95.92	6	2688
		5	88.55	95.63	4	1058
2	0.5%Ru/СиБ.1	1	89.86	97.79	24	1067
		2	88.39	98.60	23	546
		3	84.81	100.00	25	269
		4	80.46	96.16	23	297
		5	82.44	97.12	25	199
3	(0.2%Ru-0.3%Pd)/СиБ.1	1	95.80	99.17	11	1873
		2	96.64	100.00	10	1528
		3	97.50	100.00	9	1218
		4	89.19	96.25	14	974
		5	84.46	94.30	15	907
6	(0.2%Ru-0.3%Pd)/СиБ.1	1	93.80	99.08	6	1890
		2	92.06	97.08	8	1033
		3	90.51	97.42	53	949
		4	88.76	97.47	85	1117
		5	82.00	97.85	206	1151

№ при- мера	Состав катализатора, мас. %	№ цикла	Характеристики очищенной ТФК			
			Пропускание щелоч- ных растворов, %		Содержание примесей, м.д.	
			340 нм	400 нм	п-КБА	п-ТА
7	0.5%Pd/CG-5	1	98.11	100.00	5	4402
		2	97.74	100.00	7	1381
		3	94.78	99.08	12	748
		4	91.95	99.22	52	882
8	(0.2%Ru-0.3%Pd)/CG-5	1	99.27	100.00	9	5275
		2	99.30	100.00	40	1613
		3	96.53	100.00	34	3142
		4	91.38	98.26	60	511
		5	90.91	99.46	202	442
19	0.3%Pd/0.2%Ru/Си6.1	1	93.84	99.18	12	7200
		2	90.67	97.65	88	6200
		3	94.78	100.00	279	756
		4	83.80	96.18	366	873
		5	79.52	95.06	297	672
20	0.2%Ru/0.3%Pd/Си6.1	1	97.13	100.00	8	1267
		2	90.87	100.00	219	571
		3	82.48	100.00	865	549
		4	76.62	100.00	1213	477
		5	68.24	96.39	1312	319
23	0.2%Ru/0.3%Pd/Си6.1	1	96.80	100.00	255	899
		2	83.89	97.13	405	168
		3	75.50	94.09	778	124
		4	70.48	93.70	814	155
		5	67.61	94.70	1003	286
26	0.5%Pd/Си6.1	1	97.87	100.00	10	2612
		2	98.71	100.00	10	2352
		3	95.33	100.00	6	361
		4	92.26	99.44	72	470
		5	86.55	97.88	198	655
34	0.5%Pd/CG-5	1	94,85	96,84	8	
		2	95,41	100,00	11	

№ при- мера	Состав катализатора, мас. %	№ цикла	Характеристики очищенной ТФК			
			Пропускание щелоч- ных растворов, %		Содержание примесей, м.д.	
			340 нм	400 нм	п-КБА	п-ТА
		3	93,72	98,87	71	
		4	91,28	97,72	360	
		5	89,16	97,24	739	

Таблица 5. Характеристики ТФК, очищенной по способу в соответствии с примером 38 (при начальном содержании п-КБА 30 000 м.д.)

№ примера	Состав катализатора, мас. %	№ цикла	Характеристики очищенной ТФК		
			Пропускание щелочных растворов, %		Содержание п-КБА, м.д.
			340 нм	400 нм	
3	(0.2%Ru-0.3%Pd)/Сиб.1	1	92,22	97,00	10
		2	94,34	98,33	20
		3	93,93	97,46	31
		4	79,58	93,73	41
		5	77,89	93,46	156
34	0.5%Pd/CG-5	1	97,95	98,54	9
		2	91,15	97,67	37
		3	88,29	97,68	434
		4	72,85	97,52	1607
		5	41,71	92,83	3447

Таблица 6. Характеристики ТФК, очищенной по способу в соответствии с примером 39

№ примера	Состав катализатора, мас. %	Продолжи- тельность опыта (t), ч	Вес кат. (P <sub>w</sub> ), г	L <sub>w</sub> <sup>1)</sup>	Характеристики очищенной ТФК			
					Пропускание щелочных растворов, %		Содержание примесей, м.д.	
					340 нм	400 нм	п-КБА	п-ТА
1	0.5%Pd/Си6.1	8	2.00	29.5	90.7	97.2	15	460
3	0.2%Ru-0.3%Pd/ Си6.1	10	2.00	4.2	92.17	99.21	32	1930
3	0.2%Ru-0.3%Pd/ Си6.1	10	2.00	18.8	83.01	91.88	80	116
4	0.5%Pd/Си6.1	10	2.00	1.2			55	1242
4	0.5%Pd/Си6.1	10	2.00	20.3	86.6	99.3	189	10
7	0.5%Pd/CG-5	10	2.00	22.4	88.75	97.19	164	39
8	0.2%Ru-0.3%Pd/CG-5	10	2.00	17.3	92.13	99.27	100	152
33	0.5%Pd/КВУ-1	10	2.00	20.1	87.81	98.46	80	162
34	0.5%Pd/ CG-5	10	2.00	20.2	89.7	95.3	15	162

<sup>1)</sup> Объемная нагрузка на катализатор  $Lw = W_{\text{ток}} / (P_{\text{кат}} \cdot t)$ , где  $W_{\text{ток}}$  - объем раствора ТФК, пропускаемый через слой катализатора за время  $t$ .

5

## Формула изобретения

1. Каталитическая композиция для очистки терефталевой кислоты, включающая кристаллиты каталитически активного палладия или палладия и, по крайней мере, одного металла VIII группы Периодической таблицы элементов, нанесенные на поверхность углеродного материала, отличающаяся тем, что в качестве углеродного материала используют мезопористый графитоподобный материал со средним размером мезопор в интервале от 40 до 400 Å, долей мезопор в общем объеме пор не менее 0.5 и степенью графитоподобия не менее 20%, в котором кристаллиты металлов распределены в объеме гранул углеродного материала так, чтобы максимумы распределения активных компонентов находились на расстоянии от внешней поверхности гранулы, соответствующем 1-30% ее радиуса.

2. Каталитическая композиция по п.1, отличающаяся тем, что она включает кристаллиты палладия и родия.

3. Каталитическая композиция по п.1, отличающаяся тем, что она включает кристаллиты палладия и рутения.

4. Каталитическая композиция по п.1, отличающаяся тем, что она включает кристаллиты палладия и платины.

5. Каталитическая композиция по п.1, отличающаяся тем, что общее содержание металлов изменяется в пределах от 0.1 до 3.0 мас. %.

6. Каталитическая композиция по п.1, отличающаяся тем, что весовое отношение палладия к другим металлам изменяется в пределах от 0.1 до 10.0.

7. Способ приготовления каталитической композиции для очистки терефталевой кислоты нанесением каталитически активного палладия или палладия и, по крайней мере, одного из металлов VIII группы на поверхность гранул углеродного носителя, при контакте указанных гранул с водным раствором солей палладия или солей палладия и, по крайней мере, одного из металлов VIII группы с получением предшественника "соль металла - пористый углерод", в котором предшественник сушат и обрабатывают восстановителем в количестве, достаточном для восстановления поверхностных солей металлов до

- 5 кристаллитов металлов, отличающийся тем, что в качестве углеродного материала используют мезопористый графитоподобный материал со средним размером мезопор в интервале от 40 до 400 Å, долей мезопор в общем объеме пор не менее 0.5 и степенью графитоподобия не менее 20% с получением металлического или биметаллического катализатора. ✓
- 10 8. Способ по п.7, отличающийся тем, что указанную каталитическую композицию готовят с использованием одного из следующих предшественников металлов:
- $H_2PdCl_4$  или  $Pd(NO_3)_2$ ;
- $H_2PdCl_4$  и  $RuOHCl_3$  или  $RuNO(NO_3)_3$ ;
- 15  $Pd(NO_3)_2$  и  $RuOHCl_3$  или  $RuNO(NO_3)_3$ .
9. Способ по п.7, отличающийся тем, что для приготовления указанной каталитической композиции используют азотнокислые растворы солей палладия и/или рутения с концентрацией свободной азотной кислоты от 37 до 170 г/л.
- 20 10. Способ по п.7, отличающийся тем, что биметаллические катализаторы готовят совместным нанесением предшественников металлов.
11. Способ по п.7, отличающийся тем, что биметаллические катализаторы готовят последовательным нанесением предшественников металлов.
- 25 12. Способ очистки терефталевой кислоты от п-карбоксибензальдегида в присутствии водорода с использованием каталитической композиции, которая включает кристаллиты каталитически активного палладия или палладия и, по крайней мере, одного металла VIII группы Периодической таблицы элементов, нанесенные на поверхность углеродного материала, отличающийся тем, что в
- 30 качестве углеродного материала в каталитической композиции используют мезопористый графитоподобный материал со средним размером мезопор в интервале от 40 до 400 Å, долей мезопор в общем объеме пор не менее 0.5 и степенью графитоподобия не менее 20%, в котором кристаллиты металлов распределены в объеме гранул углеродного материала так, чтобы максимумы

- 5     распределения активных компонентов находились на расстоянии от внешней поверхности гранулы, соответствующем 1-30% ее радиуса.

13. Способ по п.12, отличающийся тем, что каталитическая композиция включает кристаллиты палладия и родия.

- 10     14. Способ по п.12, отличающийся тем, что каталитическая композиция включает кристаллиты палладия и рутения.

15. Способ по п.12, отличающийся тем, что каталитическая композиция включает кристаллиты палладия и платины.

16. Способ по п.12, отличающийся тем, что общее содержание металлов в каталитической композиции изменяется в пределах от 0.1 до 3.0 мас. %.

- 15     17. Способ по п.12, отличающийся тем, что весовое отношение палладия к другим металлам в каталитической композиции изменяется в пределах от 0.1 до 10.0.

- 20     18. Способ по п.12, отличающийся тем, что концентрация п-карбоксибензальдегида в предназначенной для очистки терефталевой кислоте изменяется от 1000 до 30 000 м.д.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/RU 99/00477

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 : B01J 23/40, 21/18, 37/02; C07C 51/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 : B01J 23/40-23/46, 21/18, 35/10, 37/02; C07C 51/42, 63/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4791226 A (AMOCO CORPORATION) 13 December 1988 (13.12.88)	1-18
A	US 4892972 A (AMOCO CORPORATION) 9 January 1990 (09.01.90)	1-18
A	EP 0222499 A1 (AMOCO CORPORATION) 20 May 1987 (20.05.87)	1-18
A	EP 0222500 A1 (AMOCO CORPORATION) 20 May 1987 (20.05.87)	1-18
A	SU 1660282 A1 (INSTITUT KATALIZA SO AN SSSR et al) 10 February 1997 (10.02.97)	1-18

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 April 2000 (14.04.00)

Date of mailing of the international search report

27 April 2000 (27.04.00)

Name and mailing address of the ISA/

Facsimile No.

R. U

Authorized officer

Telephone No.

# ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка №

PCT/RU 99/00477

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ: B01J 23/40, 21/18, 37/02; C07C 51/42

Согласно международной патентной классификации (МПК-7)

## В. ОБЛАСТИ ПОИСКА:

Проверенный минимум документации (система классификации и индексы) МПК-7:

B01J 23/40-23/46, 21/18, 35/10, 37/02; C07C 51/42, 63/26

Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки:

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, поисковые термины):

## С. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ:

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	US 4791226 A (AMOCO CORPORATION) Dec. 13, 1988	1-18
A	US 4892972 A (AMOCO CORPORATION) Jan. 9, 1990	1-18
A	EP 0222499 A1 (AMOCO CORPORATION) 20.05.87	1-18
A	EP 0222500 A1 (AMOCO CORPORATION) 20.05.87	1-18
A	SU 1660282 A1 (ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА СО АН СССР и др.) 10.02.97	1-18

☐ последующие документы указаны в продолжении графы С. ☐ данные о патентах-аналогах указаны в приложении

\* Особые категории ссылочных документов:

A документ, определяющий общий уровень техники

E более ранний документ, но опубликованный на дату международной подачи или после нее

O документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.

P документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета и т.д.

T более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения

X документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну и изобретательский уровень

Y документ, порочащий изобретательский уровень в сочетании с одним или несколькими документами той же категории

& документ, являющийся патентом-аналогом

Дата действительного завершения международного поиска: 14 апреля 2000 (14.04.2000)

Дата отправки настоящего отчета о международном поиске: 27 апреля 2000 (27.04.2000)

Наименование и адрес Международного поискового органа:

Федеральный институт промышленной собственности

Россия, 121858, Москва, Бережковская наб., 30-1

Факс: 243-3337, телетайп: 114818 ПОДАЧА

Уполномоченное лицо:

Н.Путова

Телефон № (095)240-25-91